

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (6)

IZDAN 1 JUNA 1940

## PATENTNI SPIS BR. 15625

Imperial Chemical Industries Limited, London, Engleska, i Bolidens Gruvaktiebolag, Stockholm, Švedska.

Postupak za uklanjanje tionata iz rastvora.

Prijava od 1 februara 1939.

Važi od 1 jula 1939.

Naznačeno pravo prvenstva od 8 februara 1938 (Engleska).

Ovaj se postupak odnosi na uklanjanje tionata iz rastvora, a naročito iz vodenih absorbenata koji se upotrebljavaju za izdvajanje sumpordioksida iz gasnih mešavina koje ga sadrže; primer za takav absorbent neka bude bazični sulfat aluminijuma, čija je upotreba bila opisana u jugoslovenskom patentu br. 12526.

Kada se vodeni absorbenti upotrebljavaju za izdvajanje sumpornog dioksid iz gasnih mešavina, koje se dobijaju, na primer, pri prženju pirita, onda se ti gasovi tretiraju sa ovom apsorbujućom tečnošću, iz koje se docnije sumpordioksid, zagrevanjem u posebnom stupnju, izdvaja, a iskorišćena tečnost vraća se natrag u apsorpcioni stupanj.

U ovim apsorpciono-regenerativnim postupcima za dobijanje sumpor dioksida, izvesne manje količine upijenog sumpor dioksida neizbežno se oksidišu u sumpor trioksid uz oslobodenje elementarnog sumpora, kao što je to jasno iz jednačine  $3\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{S}$ , tako da ova reakcija postaje škodljiva po efikasnost rada u pogledu dobijanja sumpordioksida. Iz toga je očevidno da se prisustvo svih substanca, koje bi težile da pospešavaju tu reakciju, mora neizostavno otklanjati.

Mi smo utvrdili da se reakcija  $3\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{S}$ , katalizira prisustvom politionata. Gasovi iz raznih izvora, koji sadrže sumpordioksida, takođe sadrže i sumporvodoničnu ili elementarni sumpor, ili i jedno i drugo, tako da svi sastojci, koji su po-

trebni za stvaranje tionata mogu da uđu u apsorbujuću tečnost. Prema tome, gore naznačena reakcija započinje se vrlo brzo. Ukoliko se reakcija  $3\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{S}$  obavlja, utoliko se više elementarnog sumpora oslobađa i on reagira sa daljim količinama sumpor dioksida u cilju stvaranja novih količina tionata.

Iz toga postaje jasno da koncentracija tionata raste u apsorbujućoj tečnosti, koja se upotrebljava za izdvajanje sumpordioksida, usled čega postupak apsorpcije i regeneracije postaje sve neefikasniji u pogledu izdvajanja sumpor dioksida, jer se sve veće količine sumpor dioksida oksidišu u sumpor trioksid već prema pomenu-toj reakciji  $3\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  i sve se veće količine sumpordioksida troše za stvaranje tionata. Prema tome, od najveće je važnosti da se pri obavljanju apsorpciono-regenerativnog postupka za izdvajanje sumpor dioksida pomoću vodenih absorbenata, uklone i izdvoje svi tragovi tionata.

Poznato je da se tri-tionat sadržan u nekom rastvoru može uništiti dodavanjem neke bakarne soli, na primer, sulfata bakra, uz naknadno proključavanje, čime se taloži sulfid bakra, a stvara se sumporna kiselina. Ako se, međutim, sulfat bakra doda rastvoru, koji sadrži poli-tionate pa se rastvor proključa, onda se reakcija ne obavlja do kraja već se samo uništi tri-tionat.

Ako ima dovoljno sumpor dioksida u rastvoru, onda poli-tionati na kraju stvore tri-tionat, tako da se tionati, koji su prvo-

bitno bili prisutni u rastvoru mogu uništiti u prisustvu bakrovog iona i to vrlo brzo i potpuno. Međutim, kada se taj način za uništavanje tionata primeni za njihovo izdvajanje iz vodenih apsorbenata za sumpor dioksid, nadeno je da prisustvo čak i vrlo malog suviška bakrovih iona, koji su neizbežno potrebni za obavljanje potpunog otklanjanja tionata, docnije prouzrokuje ili vodi ka taloženju bakrovog sulfida na zidovima i popunjavajućem materijalu u aparatu. Gde se upotrebljava kakav kazan za regeneraciju apsorbirajuće tečnosti, bakrov sulfid taloži se u njemu i prouzrokuje vrlo brzo opadanje koeficijenta za provod toplote, tako da se zagrevajući elementi moraju mnogo češće ispirati, a u svakom slučaju, potpuno otklanjanje kamenca ili taloga od bakrovog sulfida postaje krajnje otežavajuće. Taloženje bakrovog sulfida na popunjavajućem materijalu u regenerativnom tornju prouzrokuje povećani pad pritiska u tornju, a može prouzrokovati i potpuno zagušenje. Šta više, prisustvo bakrovog sulfida na materijalu u regenerativnom tornju prouzrokuje male količine sumporvodonika, koji je sam po sebi već dovoljan da stvara nove količine neželjenih tionata. Prema tome, može se videti, da je otklanjanje tionata putem razlaganja bakrovim solima u vodenim apsorbenatima za sumpordioksid, skopčano sa velikim teškoćama, koje su isto takve, kao i one, koje dolaze od samih tionata, koje se želelo da se uklone.

Naša ispitivanja pokazala su da je reakcija  $3\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{S}$ , auto-katalitične prirode, a to će reći, da porast reakcije raste sa koncentracijom tionata. Daljim ispitivanjem utvrdili smo, međutim, da pri koncentracijama tionata manjim nego ekvivalent od 0,15 gr., sumpora, koji se može oksidisati, na svakih 100.000 litara, brzina pretvaranja u sumpornu kiselinu i elementarni sumpor nije velika, a ako se prekorači koncentracija, koja je ekvivalentna sadržaju od više nego 0,18 gr sumpora, koji se može oksidisati, na svakih 100,000 litara, onda se postrojenje ubrzo mora potpuno zatvoriti za prilično dugo i neekonomično vreme, da bi se aparati mogli potpuno očistiti od elementarnog sumpora. U slučaju absorbenta sa bazisnim aluminijum sulfatom, takode postaje vrlo teško da se održi bazisnost tečnosti na poželjnoj vrednosti, usled vrlo brzog nagomilavanja sulfatnog radikala, čim koncentracija tionata prede ekvivalent od 0,15 gr. sumpora, koji se oksidiše na svakih 100,000 litara rastvora.

Posle našeg otkrića da je reakcija

$3\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{S}$  autokatalitične prirode u prisustvu tionata, i da je brzina obavljanja reakcije mala, kada koncentracija tionata u apsorbirajućoj tečnosti nije veća, odnosno da je manja od 0,15 gr sumpora, koji se oksidiše na svakih 100.000 litara, mi smo iznašli postupak, kojim se koncentracija tionata u vodenom apsorventu, koji se upotrebljava za izdvajanje sumpor dioksida, može regulisati tako, da se izbegnu sve teškoće pri izvođenju apsorpciono-regenerativnog postupka i svi prekomerni gubitci u sumpordioksidu, i da u isto vreme postignemo znatno smanjenje u opsegu otklanjanja sulfatnog iona, koje se otklanjanje normalno mora preduzimati kod svih vodenih apsorbenata.

Prema ovom pronalasku, pre nego što koncentracija tionata u vodenom apsorventu prevaziđe ekvivalent od 0,18 gr sumpora koji se oksidiše na 100.000 litara, taj se apsorvent tretira sa sumpor dioksidom i nekim bakrovim jedinjenjem, zatim se proključa; pri tome se pazi da anion bakrovog jedinjenja bude takav, da nema škodljivog dejstva na apsorbirajući rastvor, a količina bakrovog jedinjenja bira se tako, da bude bar taman tolika, da je dovoljna da smanji koncentraciju tionata na vrednost ispod ekvivalenta od 0,15 gr sumpora koji se oksidiše na svakih 100.000 litara, ali koja nije dovoljna da prouzrokuje potpuno razlaganje svih tionata, tako da se u apsorbirajućem rastvoru ne ostavi nikakvo rastvorljivo bakrovo jedinjenje, kada se on vrati u postrojenje za obavljanje apsorpciono-regenerativnog postupka za izdvajanje sumpordioksida.

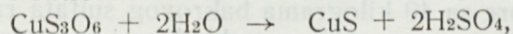
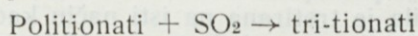
Poželjno je da se koncentracija tionata održava ispod ekvivalenta od 0,15 gr sumpora koji se oksidiše na svakih 100.000 litara, pošto je time omogućeno da se apsorvent upotrebljava neprekidno za neograničeno vreme i da se tionati uništavaju u istoj proporciji kako se stvaraju putem izdvajanja, s vremena na vreme, izvesnog dela apsorbirajuće tečnosti iz glavnog optičajnog sistema, uz tretiranje na način kako je to docnije objašnjeno, i vraćanjem tretirane količine natrag u glavnu optičajnu masu. Ako koncentracija tionita ikada prede ekvivalent od 0,15 gr sumpora, koji se oksidiše na svakih 100.000 litara, onda je potrebno da se celokupna masa optičajne tečnosti tretira u cilju izdvajanja tionata i to na takav način, da tretirana tečnost ne dode u dodir sa netretiranom tečnošću. Najradije se isto tako uklone i svi tragovi sumpora iz postrojenja pre ne-

go što se tretirana tečnost vrati radi ponovne upotrebe.

Nije potrebno da tečnost bude potpuno zasićena sumpor dioksidom, ali je bitno da se predvidi prisustvo sumpor dioksida u dovoljnim količinama da se obavi pretvaranje thonata u tri-tionate, čija se so bakra raspada u vodi, da bi se stvorio bakrov sulfid i sumporna kiselina. Na taj način jedan deo sumpor dioksida, koji se oslobađa proključavanjem tečnosti, upotrebljava se za pretvaranje tionata u tritionate, a ostatak se šalje bilo u sistem za hlađenje jakih koncentracija gasa, ili se šalje natrag u sistem za apsorpciju.

Prema postupku shodno ovom pronalasku prosečna brzina oksidacije sumpor dioksida, koji prolazi kroz apsorpciono-regenerativno postrojenje, održava se na vrlo niskoj vrednosti, a to znači, da se mnogo manje količine kalcijumovog ili kalcijumovih jedinjenja, na primer, kalcijum karbonata, upotrebljavaju za otklanjanje nepoželjnih sulfatnih iona iz tečnosti, na primer, postupkom prema jednom jugoslovenskom patentu. Šta više, kako ima mnogo manje staloženog kalcijum sulfata da se otklanja, na primer, filtriranjem, iz apsorpcione tečnosti, te se manje ove tečnosti i gubi u odbačenoj masi iz filtra.

Upotrebljeno bakrovo jedinjenje može biti, na primer, bakra sulfat ili bakra karbonat, i moguće je da se ona dodaju kao takva, ili u obliku vodenih rastvora ili suspenzija. Kao što se može videti iz sledeće jednačine:



količina bakrovog jedinjenja koja se ima dodati mora biti jednaka ekvivalentu od 1 gr. atoma bakra na 3 gr. atoma sumpora, koji se oksidiše i koji je u obliku tionata, pa da bi se celokupan sumpor i tionati mogli otkloniti.

S obzirom na otkriće da je prisustvo bakra štetno po uspešno izvođenje postupka za dobijanje i izdvajanje sumpornog dioksida, te je mnogo probitačnije da se celokupna tečnost tretira u podeljenim i izdvojenim količinama. Tako se, na primer, u slučaju gde se koncentracija tionata u tečnosti održava ispod ekvivalenta od 0,15 gr., sumpora koji se oksidiše na 100.000 litara tečnosti, jedan deo tečnosti izdvoji iz apsorpcionog sistema, odmah posle upotrebe za upijanje sumpor dioksida, i tretira se sa podesnim jedinjenjem bakra, pa se zatim proključa. Jedan uzorak tečnosti, tretirane na taj način, izfiltrira se da bi se otklonio staloženi bakra sul-

fid i izvrši se proba da li nema još prisutnog bakra. Ako bakra nema, onda se tretirana tečnost može ohladiti, procediti i vratiti natrag u apsorpciono - regenerativni sistem ili se može poslati u skladišne rezervoare. Ako se pokaže da bakra još ima u tečnosti, dovoljno je da se u ostatak tretirane tečnosti doda dovoljna količina netretirane tečnosti, koja sadrži tionate, da bi se na taj način proizvelo dalje taloženje celokupnog sadržaja bakra u obliku sulfida, što se i postiže naknadnim proključavanjem. Posle rashladivanja i procedivanja (filtriranja) rastvor se može vratiti u apsorpciono-regenerativni sistem ili u skladišne rezervoare za apsorpcionu tečnost. Tretiranjem ovih izdvojenih količina radne tečnosti u podesnim vremenskim razmacima i na gore opisani način, koncentracija tionata u asporbirajućoj tečnosti može se održavati ispod ekvivalenta od 0,15 gr sumpora koji se oksidiše na svakih 100.000 litara tečnosti, a da se pri tome niukoliko ne naškodi zadovoljavajućem obavljanju postupka za izdvajanje sumpordioksida putem apsorpciono-regenerativnog postupka.

### Prvi primer

Jedno apsorpciono - regenerativno postrojenje bilo je u radu sa 50 m<sup>3</sup> rastvora bazisnog aluminijumovog sulfata kao radne tečnosti. Kada su tionati u ovoj tečnosti dostigli koncentraciju ekvivalentnu sadržaju od 0,10 gr sumpora koji se oksidiše na 100.000 litara tečnosti, onda je od glavne mase tečnosti bilo izdvojeno 10 m<sup>3</sup> odmah posle upotrebe za apsorpciju sumpor dioksida, i ta je količina bila tretirana na sledeći način:

20 kilograma bakrovog sulfata u kristalima u vodenom rastvoru, bilo je dodato radnoj tečnosti i mešavina je bila proključavana za vreme od jednog časa. Proba izvršena sa uzorkom posle filtriranja, pokazala je da nema više bakrovih iona. Ova tretirana količina radne tečnosti rashladena je i dodato joj je još vode da se dopuni do 10 m<sup>3</sup> radi kompenziranja gubitka putem isparavanja. Koncentracija tionata u tretiranoj količini iznosila je 0,023 gr. sumpora koji se oksidiše na 100.000 litara tečnosti. Rashladena tretirana tečnost bila je filtrirana i vraćena natrag u opticaj. Nova količina od 10 m<sup>3</sup> optičajne tečnosti bila je tretirana na isti način, kako je gore bilo opisano, i vraćena je natrag u opticaj. Posle toga utvrđeno je da je koncentracija tionata u celokupnoj količini radne tečnosti ekvivalentna sadržaju od 0,069 gr sumpora koji se oksidiše, na svakih 100.000 li-

tara tečnosti. Na taj način, vodeni apsorberajući rastvor održavan je neprekidno u stanju za besprekidan i zadovoljavajući rad.

Može se dopustiti da se koncentracija tionata popne do iznosa ekvivalentnog sadržaju od 0,15 do 0,18 gr sumpora, koji se oksidiše u 100.000 litara tečnosti, pa da se tek onda pristupi uklanjanju tionata; može se desiti da se do te koncentracije dostigne sasvim slučajno u postrojenjima, koja normalno rade ispod koncentracije od 0,15 gr., i to na primer, usled iznenadne pojave veće koncentracije sumpor vodonika i/ili elementarnog sumpora u tretiranim gasovima. U oba takva slučaja mogu se primeniti dva alternativna načina:

(1) Celokupna optičajna tečnost u sistemu, koji radi po apsorpciono-regenerativnom postupku, zasiti se sumpor dioksidom i prenese se u zasebni skladišni rezervoar, posle čega se postrojenje za izvođenje apsorpcionog regenerativnog postupka, veoma brižljivo ispere. Tečnost, koja sadrži sumpor dioksida tretira se u odvojenim količinama, kako je to napred bilo rečeno, a procedena tečnost sakupi se najzad u jednom čistom rezervoaru, uz osiguranje da ovako tretirana tečnost ne dode u dodir ni sa najmanjim količinama netretirane tečnosti. Kada se celokupna količina radne tečnosti tretira na opisani način, onda se vraća natrag u postrojenje za obavljanje apsorpciono-regenerativnog postupka, radi ponovne upotrebe.

(2) Manje količine radne tečnosti izvlače se iz postrojenja i tretiraju se na napred opisani način, radi otklanjanja tionata, posle čega se sve te količine sakupljaju u nekom čistom rezervoaru, uz pažnju da se tretirana tečnost ne meša sa netretiranom. Kada količina netretirane radne tečnosti u postrojenju za izvođenje apsorpciono-regenerativnog postupka, dostigne minimum potreban za pravilno obavljanje postupka, onda se netretirana tečnost zameni sa tretiranom tečnošću, pazeći pri tome da se izbegne svako mešanje. Posle toga se tionati mogu ukloniti iz netretirane količine tečnosti na opisani način, pa se tako tretirana i filtrirana tečnost vrati natrag u postrojenje. Ovaj drugi način podesan je za sve slučajeve gde nije poželjno, ili je nemoguće, da se isključujući iz rada celo apsorpciono-regenerativno postrojenje.

#### Drugi primer.

Jedno apsorpciono-regenerativno postrojenje bilo je u radu sa 50 m<sup>3</sup> rastvora

bazisnog aluminijum sulfata u optičaju. Posle izvesnog vremena bilo je utvrđeno da se koncentracija tionata popela do vrednosti ekvivalentne sadržaju od 0,18 gr sumpora, koji se može oksidisati na 100.000 litara tečnosti. Znatne teškoće počele su se javljati pri obavljanju postupka, tako da je postalo potrebno da se tretira celokupna količina radne tečnosti.

Dve odvojene količine od po 10 m<sup>3</sup> radne tečnosti bilo je izvučeno iz postrojenja, posle upotrebe za upijanje sumpor dioksida, i bile su tretirane na način upisan u Prvom primeru, sem što je po 40 kilograma kristalnog bakrovog sulfata, u vodenom rastvoru, bilo dato u svaku od tih količina; one su zatim bile rashladene i procedena tečnost odvedena u jedan čist rezervoar, koji je bio isključen iz cirkulacije sa ostalim postrojenjem. Koncentracija tionata u tretiranoj tečnosti bila je ekvivalentna sadržaju od 0,026 gr sumpora, koji se oksidiše u 100.000 litara tečnosti. U međuvremenu bilo je dodato 5 m<sup>3</sup> čiste vode u onaj ostatak od 30 m<sup>3</sup> radne tečnosti, u kojoj je koncentracija tionata ponova dosegla ekvivalent od 0,18 gr sumpora koji se može oksidisati, i to usled nagomilavanja dok su one druge količine bile tretirane.

Ovo dodavanje sveže vode bilo je potrebno da bi se omogućilo izdvajanje dalje količine od 10 m<sup>3</sup> radne tečnosti sa upijanim sumpordioksidom, a da ostatak u sistemu bude taman dovoljan za pravilno obavljanje postupka. Ova nova količina od 10 m<sup>3</sup> bila je tretirana na isti način kao i pre sa 40 kilograma bakrovog sulfata rastvorenog u vodi, a rashladena i procedena tečnost, bez dodatka za gubitak putem isparavanja, odvedena je i dodata rezervoaru, koji je već sadržavao već one dve tretirane količine tečnosti. Rezervoar sa tretiranom tečnošću tada je spojen sa cirkulacionim sistemom, a istovremeno onih 25 m<sup>3</sup> netretirane tečnosti bili su izvlačeni iz sistema i tretirani na gore opisani način, bez kompenziranja gubitka zapremine usled isparavanja. Tako tretirana tečnost bila je vraćena natrag u optičaj. Za vreme dok je i ova poslednja količina radne tečnosti bila tretirana, iskorišćena je prilika da se svi ostali rezervoari isperu, tako da tretirana tečnost nije mogla doći u dodir sa netretiranom tečnošću, koja je zagadena tionatima. Posle tretiranja celokupne količine tečnosti u postrojenju na gore opisani način, koncentracija tionata bila je ekvivalentna sadržaju od 0,031 gr sumpora koji se može oksidisati na svakih 100.000 litara radne tečnosti.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za otklanjanje tionata iz vodenih apsorbenata, upotrebljenih za izdvajanje sumpor dioksida iz gasnih mešavina, naznačen time, što se još pre nego što koncentracija tionata prede ekvivalent sadržaja od 0,18 gr sumpora koji se može oksidisati, na svakih 100.000 litara tečnosti, ta apsorbirajuća tečnost tretira sa sumpordioksidom i bakrom ili nekim bakrovim jedinjenjem, zatim se proključa i filtrira da se otklone stvoreni talozi, pri čemu anion bakrovog jedinjenja mora biti neškodljiv po apsorberent, a količina bakrovog jedinjenja mora biti bar taman tolika, da se smanji koncentracija tionata na vrednost manju od ekvivalenta od 0,15 gr sumpora koji se oksidiše na svakih 100.000 litara radne tečnosti, ali ipak nedovoljna da prouzrokuje potpuno razlaganje tih tionata.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se koncentracija tionata održava ispod ekvivalenta od 0,15 gr sumpora, koji se može oksidisati, na svakih 100.000 litara.

3. Postupak prema zahtevu 2. naznačen time, što se jedan deo apsorberenta izvuče iz optičaja, pa se tretira za otklanjanje tionata, i zatim se vrati natrag u ostalu količinu apsorberenta u optičaju.

4. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se u slučaju da koncentracija tionata prede ekvivalent od 0,15 gr sumpora, koji se oksidiše, na svakih 100.000 litara tečnosti, ali je još ispod ekvivalenta od 0,18 gr sumpora, koji se oksidiše, na 100.000 litara tečnosti, uzastopne manje količine radne tečnosti-apsorberenta tretiraju radi otklanjanja tionata, posle čega se sakupljaju u zasebnom čistom rezervoaru sve dok se ne sakupi dovoljno tretiranog apsorberenta, da se sa njima može pravilno obavljati postupak u postrojenju, posle čega se ostatak apsorberenta u optičaju povuče i izdvoji i zameni se tretiranim apsorberentom, posle čega se naknadno izdvoji ostatak tečnosti, tretira radi otklanjanja tionata i ponova vrati u optičaj.

5. Postupak prema makojem od prednjih zahteva, naznačen time, što je apsorberent rastvor bazisnog aluminijumsulfata.

